



鉄系超伝導体FeSeへの金属と有機分子のコインター カレーションとその超伝導に関する研究

著者	畑田 武宏
号	62
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第5482号
URL	http://hdl.handle.net/10097/00124920

氏 名	はたけ だ たけ ひろ 畑 田 武 宏
授 与 学 位	博士 (工学)
学 位 授 与 年 月 日	平成30年3月27日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用物理学専攻
学 位 論 文 題 目	鉄系超伝導体 FeSe への金属と有機分子のコインターカレーションとその超伝導に関する研究
指 導 教 員	東北大学教授 小池 洋二
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 小池 洋二 東北大学教授 宮崎 讓 東北大学教授 淡路 智 東北大学准教授 土浦 宏紀 東北大学助教 野地 尚

論 文 内 容 要 旨

1. 研究の背景と目的

鉄系超伝導体は銅酸化物高温超伝導体に次ぐ高い超伝導転移温度 T_c を有している。その超伝導の発現に必要な電子対の形成にはスピンの揺らぎが寄与しているとする説と軌道の揺らぎが寄与しているとする説がある。層状構造を有する鉄系超伝導体の FeSe ($T_c = 8\text{ K}$) にアンモニアと金属を共挿入 (コインターカレーション) すると、FeSe 層間距離 d が伸長し、 T_c は 43 K に上昇する。また、 $d = \infty$ と見なせる FeSe 単層膜では、100 K を超える T_c が報告されている。これらの結果は、 T_c と d に相関があることを示唆している。そこで本研究では、金属と有機分子のコインターカレーションによって大きな d 値を持つ FeSe 系インターカレーション超伝導体を合成し、 T_c と d の関係を明らかにすることを目的とした。そして、これらの結果から、FeSe 系超伝導体における電子対形成の機構を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

インターカレートする金属として Li と Na、有機分子として直鎖有機分子であるエチレンジアミン (EDA) $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ と 2-フェニルエチルアミン (2-PEA) $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_2$ を用いた。インターカレーションの母体である FeSe は固相反応法で作製した。コインターカレーション試料は、EDA または 2-PEA に金属を溶かした溶液に母体を投入し、加熱反応させて合成した。得られた試料の結晶構造は粉末 X 線回折で決定し、熱重量分析も行なった。そして、得られた試料の物性測定は、磁化率、電気抵抗率、圧力下での電気抵抗、比熱について行なった。

3. 実験結果と考察

① $A_x(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$ ($A = \text{Li}, \text{Na}$)の合成と超伝導特性

仕込み組成 $A : \text{FeSe} = 1 : 2$ の条件で、アルカリ金属と EDA のコインターカレーションを行った結果、 $A_x(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$ ($A = \text{Li}, \text{Na}$) の合成に成功した。 d 値は、 FeSe の 5.52 \AA から大きく伸長した 10.41 \AA ($A = \text{Li}$)、 10.95 \AA ($A = \text{Na}$) となり、図 1(a) に示した FeSe の層間に金属と 1 分子のエチレンジアミンがインターカレートされ、図 1(b) のようになっていると考えている。 $A_x(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$ ($A = \text{Li}, \text{Na}$) の磁化率の温度依存性を図 2 に示す。いずれも 45 K で超伝導転移を観測した。さらに、 $\text{Li}_x(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$ の電気抵抗率を測定した結果、 57 K あたりから超伝導揺らぎによる電気抵抗率の減少を観測し、 32 K でゼロ抵抗を示した。また、 $\text{Li}_x(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$ に対して 7 GPa まで静水圧を印加し、電気抵抗を測定した結果、圧力による T_c の変化は観測されなかった。さらに、低温で比熱を測定し、電子比熱係数 γ を見積もった結果、コインターカレーションにより γ が上昇し、フェルミレベルでの状態密度 $D(E_F)$ が上昇していることが分かった。

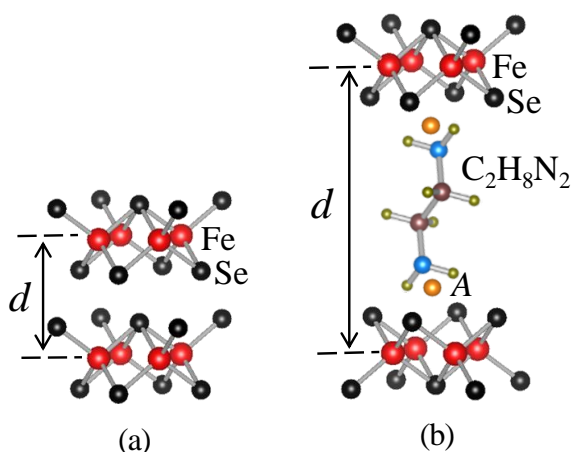


図 1. (a) FeSe 、(b) $A_x(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$ ($A = \text{Li}, \text{Na}$) の結晶構造。

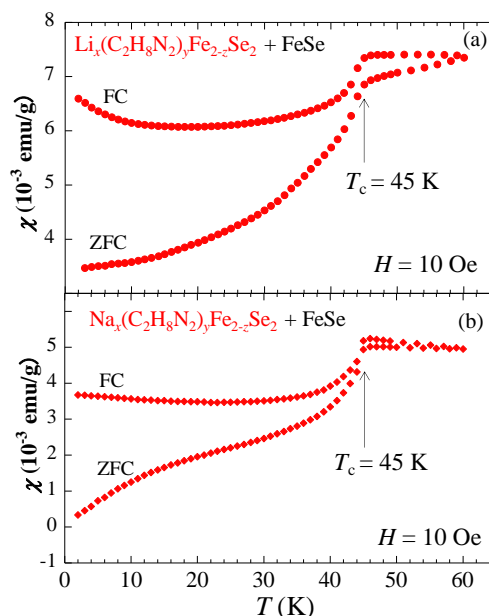


図 2. $A_x(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$ ((a) $A = \text{Li}$, (b) $A = \text{Na}$) の磁化率 χ の温度依存性。ZFC はゼロ磁場冷却、FC は磁場中冷却を表す。

② $A_x(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_y\text{Fe}_{1-z}\text{Se}$ ($A = \text{Li}, \text{Na}$)の合成と超伝導特性

仕込み値 $A : \text{FeSe} = 1 : 1$ の条件で、アルカリ金属と 2-PEA のコインターカレーションを行った結果、 $A_x(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_y\text{Fe}_{1-z}\text{Se}$ ($A = \text{Li}, \text{Na}$) の合成に成功した。これらの d 値は、 19.04 \AA ($A = \text{Li}$)、 18.0 \AA ($A = \text{Na}$) と非常に大きく、 FeSe 系インターカレーション超伝導体の中で最も大きい値である。よって、図 3 のように、 FeSe 層間に 2-PEA が 2 個縦にインターカレートされていると考えている。これらの磁化率を測定した結果を図 4 に示す。その結果、 39 K ($A = \text{Li}$) と 44 K ($A = \text{Na}$) で超伝導転移を観測した。Li 量を変化させた $\text{Li}_x(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_y\text{Fe}_{1-z}\text{Se}$ を合成した結果、電子キャリア密度が高い試料で T_c がわずかに上昇することが分かった。

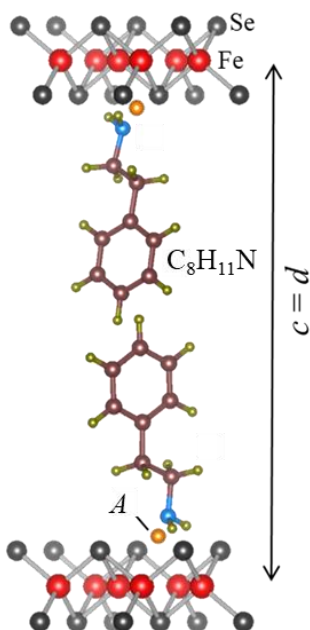


図 3. $A_x(C_8H_{11}N)_yFe_{1-x}Se$ ($A = Li, Na$) の結晶構造.

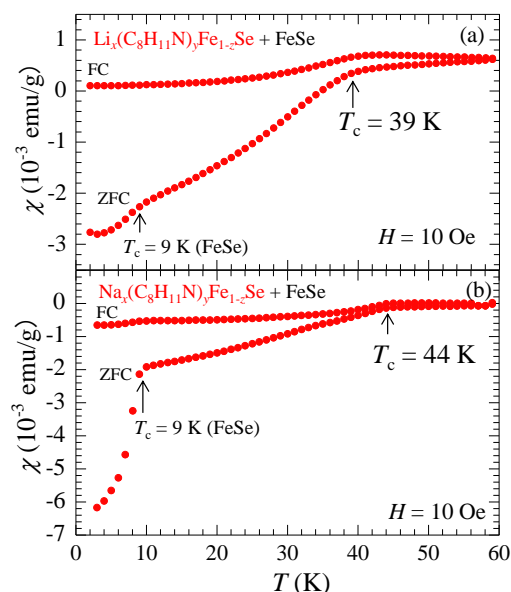


図 4. $A_x(C_8H_{11}N)_yFe_{1-x}Se$ ((a) $A = Li$, (b) $A = Na$) の磁化率 χ の

温度依存性. ZFC はゼロ磁場冷却、FC は磁場中冷却を表す.

③ コインターカレーションによる T_c の変化および FeSe 系超伝導体の電子対形成機構

様々な FeSe 系超伝導体の T_c 対 d をプロットすると図 5 のようになった。 T_c と d の関係は、 $d < 9 \text{ \AA}$ では d 値の伸長とともに T_c が上昇し、 $d > 9 \text{ \AA}$ では d 値によらず T_c はほぼ一定になることが分かった。また、 $d > 9 \text{ \AA}$ の領域では、電子キャリア密度の増加によって T_c がわずかに上昇することが分かった。しかし、電子キャリア密度を変化させても、45 K を超える T_c は得られなかった。

これらの結果は、スピンの揺らぎによって電子対が形成されていると仮定し、FeSe 系インターカレーション超伝導体の T_c と d または電子キャリアドーピングとの関係を計算した Guterding らの結果とよく一致した。また、本研究で作製した試料を用いて Arçon らが行った核磁気共鳴の実験結果も、スピンの揺らぎによる電子対の形成を支持する結果となった。したがって、FeSe 系超伝導体における電子対の形成にはスピンの揺らぎが寄与しており、FeSe への金属と有機分子のコインターカレーションによる T_c の上昇には、電子構造の 2 次元化がもたらしたネスティングの改善によるスピンの揺らぎの増強と、インターカレートされた金属からの電子キャリアドーピングによる $D(E_F)$ の上昇が効いていると結論した。

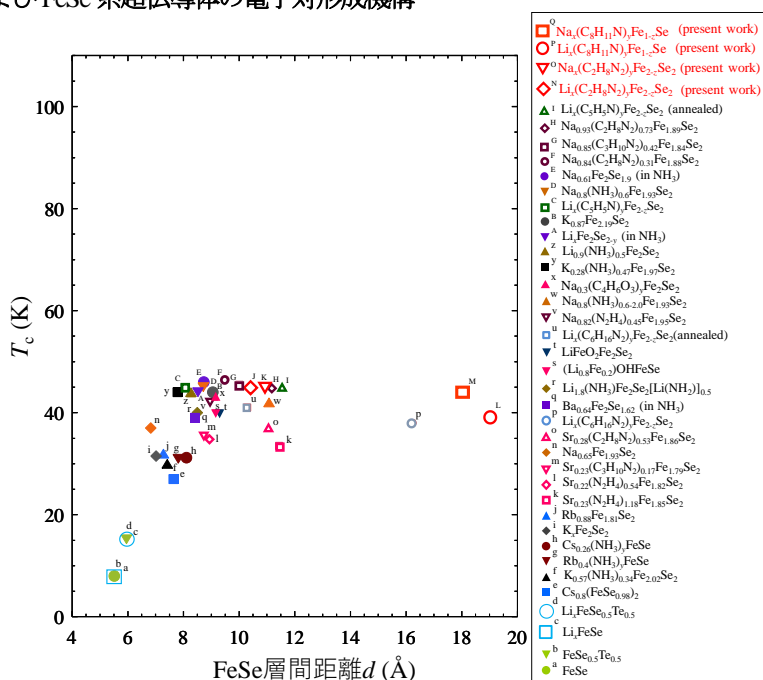


図 5. 本研究で合成した試料を含めた FeSe 系超伝導体の FeSe 層間距離 d と T_c の相関図.

④ FeSe 系超伝導体と FeSe 単層膜

$d = \infty$ と見なせる FeSe 単層膜において、電気抵抗の測定により T_c が 35 - 40 K であるという報告が複数存在する。この報告を踏まえて、FeSe 単層膜を含めた FeSe 系超伝導体の T_c 対 d を図 6 にプロットしてみると、図 5 で得られた T_c と d の相関が FeSe 単層膜にも適応できることが示唆された。また、FeSe 系インターカレーション超伝導体の T_c の上限値が 45 K 程度であることを踏まえると、FeSe 単層膜を含めた FeSe 系超伝導体の T_c の上限値は 45 K 程度であると結論した。FeSe 単層膜における角度分解光電子分光の測定から報告されている超伝導ギャップが開き始める温度 (~ 65 K) は、 $\text{Li}_x(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$ における電気抵抗率の減少し始める温度に近いので、超伝導揺らぎによる可能性が高いと結論した。また、FeSe 単層膜における電気抵抗で観測された $T_c \sim 100$ K に関しては、実験の再現性を調べる必要があると結論した。

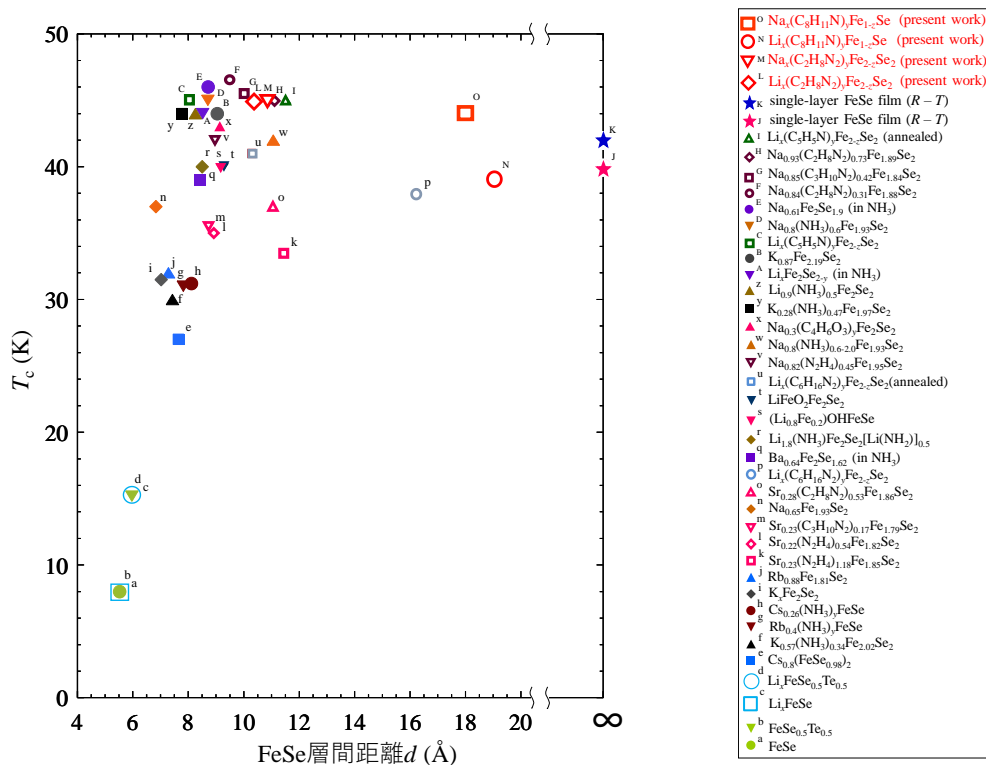


図 6. FeSe 単層膜を含めた FeSe 系超伝導体の FeSe 層間距離 d と T_c の相関図。

4. 総括

FeSe 層間にアルカリ金属と EDA または 2-PEA をコインターカレートすることで、大きな d 値を持つ $T_c = 39 - 45$ K の新規 FeSe 系インターカレーション超伝導体 $A_x(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$ ($A = \text{Li}, \text{Na}$) と $A_x(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_y\text{Fe}_{1-z}\text{Se}$ ($A = \text{Li}, \text{Na}$) の合成に成功した。 $\text{Li}_x(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_y\text{Fe}_{1-z}\text{Se}$ は FeSe 系インターカレーション超伝導体において最大の d 値 (19.04 Å) を有している。本研究の結果を含む FeSe 系超伝導体における T_c と d の関係を整理すると、 $d < 9$ Å では d 値の伸長とともに T_c が上昇し、 $d > 9$ Å では d 値によらず T_c はほぼ一定になることが分かった。また、 $d > 9$ Å の領域では、電子キャリア密度の増加によって T_c がわずかに上昇することが分かった。そして、金属と有機分子のコインターカレーションによる T_c の上昇は、電子構造の 2 次元化がもたらしたネスティングの改善によるスピンの揺らぎの増強とインターカレートされた金属からの電子キャリアドーピングによる $D(E_F)$ の上昇によるものであり、FeSe 系超伝導体における電子対の形成にはスピンの揺らぎが寄与していると結論した。また、FeSe 単層膜における T_c の報告も考慮し、FeSe 系超伝導体における T_c の上限値は 45 K 程度であると結論した。

論文審査結果の要旨

鉄系超伝導体は、銅酸化物超伝導体に次ぐ高い超伝導転移温度 T_c を有しており、応用化に向けたさらなる T_c の向上が望まれている。また、その超伝導の発現に必要な電子対の形成機構を明らかにすることは、今後新規超伝導材料を探索する上で極めて重要であるが、スピンの揺らぎが寄与しているとする説と軌道の揺らぎが寄与しているとする説があり、結論は得られていない。一方、鉄系超伝導体 FeSe ($T_c = 8\text{K}$) にアンモニアと金属を共挿入(コインターカレーション)すると、FeSe 層間距離 d が伸長し、 T_c は 43K に上昇することが報告された。また、 $d = \infty$ と見なせる FeSe 単層膜では、100K を超える T_c が報告された。これらの結果は、FeSe を母物質とする FeSe 系超伝導体の T_c と d には相関があり、 d を制御することで高い T_c を有する物質が合成できる可能性があることを示唆している。そこで本研究では、金属と有機分子のコインターカレーションによって大きな d 値を持つ新規 FeSe 系インターカレーション超伝導体を合成し、 T_c と d の関係を明らかにすることを目的とした。そして、FeSe 系超伝導体における電子対の形成機構を明らかにすることも目的とした。その結果、大きな d 値を持つ 2 種類の新規 FeSe 系インターカレーション超伝導体の合成に成功し、 T_c と d の関係を明らかにし、FeSe 系超伝導体における電子対の形成にはスピンの揺らぎが寄与していると結論している。本論文はその研究成果についてまとめたもので、全編 4 章からなる。

第 1 章は序章であり、本研究の背景と目的を述べている。

第 2 章は、母物質である FeSe の合成方法とコインターカレーションの方法、および試料評価と物性測定の方法について述べている。

第 3 章は、実験結果と考察を述べている。まず、FeSe に対してアルカリ金属とエチレンジアミン $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ または 2-フェニルエチルアミン $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ のコインターカレーションを行い、大きな d 値を持つ 2 種類の新規 FeSe 系超伝導体 $A_x(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$ ($A = \text{Li}, \text{Na}$) ($T_c = 45\text{K}$) と $A_x(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_y\text{Fe}_{1-z}\text{Se}$ ($A = \text{Li}, \text{Na}$) ($T_c = 39\text{--}44\text{K}$) の合成に成功した。 $\text{Li}_x(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_y\text{Fe}_{1-z}\text{Se}$ は、FeSe 系超伝導体において最大の d 値 19.04\AA を有する物質であり、Li 量 x の増加とともに T_c はわずかに上昇した。そして、本研究で合成した超伝導体と様々な FeSe 系超伝導体の T_c 対 d をプロットし、 $d < 9\text{\AA}$ では d 値の伸長とともに T_c が上昇し、 $d > 9\text{\AA}$ では d 値によらず T_c はほぼ一定になるという傾向を見出した。この傾向は、スピンの揺らぎによって電子対が形成されていると仮定して計算した Guterding らの結果とよく一致しており、さらに、本研究で合成した $\text{Li}_x(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$ の試料を用いて Arcon らが行った核磁気共鳴の実験結果の支持もあり、FeSe 系超伝導体の電子対の形成にはスピンの揺らぎが寄与していると結論した。また、 $d = \infty$ と見なせる FeSe 単層膜において、電気抵抗の測定により T_c が 35–40 K であるという報告が複数存在し、FeSe 系インターカレーション超伝導体において、電子キャリア密度を変化させても 45K を超える T_c が得られなかったことから、FeSe 単層膜を含めた FeSe 系超伝導体の T_c の上限値は 45 K 程度であると結論した。

第 4 章は総括である。本研究の結論について述べている。

以上、要するに本論文は、金属と有機分子のコインターカレーションにより、大きな d 値を持つ 2 種類の新規 FeSe 系超伝導体 $A_x(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$ ($A = \text{Li}, \text{Na}$) と $A_x(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_y\text{Fe}_{1-z}\text{Se}$ ($A = \text{Li}, \text{Na}$) の合成に成功し、様々な FeSe 系超伝導体の T_c と d を比較することで T_c と d の関係を明らかにし、さらに、明らかにした T_c と d の関係と本研究で合成した $\text{Li}_x(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$ の核磁気共鳴の実験結果に基づいて、FeSe 系超伝導体における電子対の形成にはスピンの揺らぎが寄与していると結論している。鉄系超伝導体に関する極めて重要な知見が得られており、応用物理学の発展に寄与するところは少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。